

特開平6-222048

(43) 公開日 平成6年(1994) 8月12日

(51) IntCl.³

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 30/08

G 8310-2 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-27502

(22) 出願日 平成5年(1993) 1月22日

特許法第30条第1項適用申請有り 1992年8月27日 社団法人日本分析化学会発行の「日本分析化学会第41年会講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 安居 茂夫

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社

島津製作所三条工場内

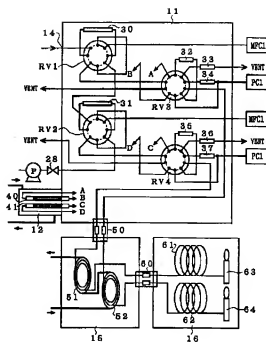
(74) 代理人 弁理士 小林 良平

(54) 【発明の名称】 ガスクロマトグラフ装置

(57) 【要約】

【目的】 簡単な操作で、排ガス中のC1~C12までの化合物の分析を一挙に、しかも高感度で行なう。

【構成】 試料ガスを複数の流路に流し、各流路の切替バルブRV3、RV4の切替タイミングを相異ならせることにより、試料ガスを自動的に、互いに異なった範囲の成分を含む複数のガスに分離する。また、濃縮カラム40、41を冷却して試料ガス中の分析対象成分を吸着した後、加熱して吸着成分を脱着することにより試料ガスを濃縮し、感度を上げる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a)所定量の容積を有する計量管を備えた試料ガス計量部

b)プリカラム及び流路切替バルブを備え、試料ガスより、流路切替バルブが切り替えられる前にプリカラムを通過した分析対象成分のみを分離する成分分離部

c)濃縮カラム、クーラ及びヒータを備え、クーラで冷却した濃縮カラムにより試料ガス中の分析対象成分を吸着し、濃縮カラムをヒータで加熱することにより吸着した成分を脱着して試料ガスを濃縮するガス濃縮部

d)メインカラム及び検出器を備えた分析部の各要素を有する分析流路を複数本備えるとともに、

e)各流路の成分分離部の流路切替バルブの切替タイミングを制御することにより、各流路に異なる分析対象成分を流通させ、各流路のガス濃縮部のクーラ及びヒータを制御することにより試料ガスを濃縮する制御部を備えることを特徴とするガスクロマトグラフ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車、燃焼装置等から排出される排ガスやその他の試料ガスの成分を、高精度に(ppbオーダー)分析するためのガスクロマトグラフ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば自動車(ガソリン、ディーゼル内燃機関)の排ガスは、一つには、C1(メタン)からC12(ドデカン)程度までの広い範囲の化合物を含むということ、もう一つは、各成分の含有量が微量であるということのため、従来、全成分を一つのガスクロマトグラフ装置で測定することは不可能であった。そのため、従来は①メタン(C1)を主とする分析、②エタン、エチレン(C2)を主とする分析、③C3、C4を主とする分析、④C5〜C12を主とする分析、の4種の分析を別個に行なっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来は1種類の排ガスを測定するために、カラム等を交換しながら同様の測定を4回繰り返す必要があり、操作が非常に煩雑であった。また、各成分の分析限界も100ppb程度であり、微量成分の分析には十分なものとはいえない。

【0004】

【本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、簡単な操作で、広い範囲の成分を含む試料ガスの分析を一挙に、しかも高精度で行なうことができるガスクロマトグラフ装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明に係るガスクロマトグラフ装置は、

a)所定量の容積を有する計量管を備えた試料ガス計量部

2

b)プリカラム及び流路切替バルブを備え、試料ガスより、流路切替バルブが切り替えられる前にプリカラムを通過した分析対象成分のみを分離する成分分離部

c)濃縮カラム、クーラ及びヒータを備え、クーラで冷却した濃縮カラムにより試料ガス中の分析対象成分を吸着し、濃縮カラムをヒータで加熱することにより吸着した成分を脱着して試料ガスを濃縮するガス濃縮部

d)メインカラム及び検出器を備えた分析部の各要素を有する分析流路を複数本備えるとともに、

e)各流路の成分分離部の流路切替バルブの切替タイミングを制御することにより、各流路に異なる分析対象成分を流通させ、各流路のガス濃縮部のクーラ及びヒータを制御することにより試料ガスを濃縮する制御部を備えることを特徴としている。

【0006】

【作用】制御部は、各流路の成分分離部の流路切替バルブの切替タイミングを異ならせることにより、各流路を流れる試料ガスをそれぞれ任意の範囲に限定する。このため、広い範囲の成分を含んだ試料ガスであっても、煩雑な操作を要することなく自動的に互いに異なる分析対象を含む複数の試料ガスに分け(分析対象成分を分離し)、各範囲毎に分析を行なう。また制御部は、各流路に設けられたガス濃縮部のクーラ及びヒータを制御することにより、各流路の試料ガスを濃縮する。このため、微量成分も分析部において高精度で測定することができる。

【0007】

【実施例】本発明の一実施例である排ガス分析用ガスクロマトグラフ装置を図1〜図7により説明する。本実施例のガスクロマトグラフ装置は大きく分けて図2に示すように、前処理部11、濃縮部12、フォーカシング部15、分析部16、及び、制御部17から成る。前処理部11では、ポンプPにより試料導入口14から吸引される試料ガス(自動車等の排ガス等)を計量して2つの流路に供給するとともに、一方の流路を流れる試料ガスをC1〜C12の成分のみを含むようにし、他方の流路を流れる試料ガスをC1〜C6の成分のみを含むようにする。濃縮部12は前処理部11における処理の途中で使用されるものであり、各流路の試料ガスを濃縮し、試料ガス中における分析対象である炭化水素成分の濃度を上昇させる。フォーカシング部15は、濃縮された各試料ガス中における各分析対象成分のピークの幅を更に狭くし、高さを大きくする。分析部16はカラム(メインカラム)と検出器により、濃縮された各試料ガスに含まれる各成分を検出する。制御部17は以上各部の動作を実現するために、切替バルブの切り替え、クーラやヒータの制御等を行なう。

【0008】次に、図2の詳細システム図により、本実施例の排ガス分析用ガスクロマトグラフ装置の構造を詳しく説明する。

3

【0009】(1) 前処理部11

試料導入口14とポンプPとの間には、第1切替バルブRV1及び第2切替バルブRV2が接続されている。第1及び第2切替バルブRV1、RV2はともに八方バルブであり、各バルブの2個のポートの間にはそれぞれ計量管30、31が接続されている。試料導入口14から本実施例のガスクロマトグラフ装置に取り込まれた試料ガスは、第1及び第2切替バルブRV1、RV2の計量管30、31によりそれぞれ計量され、採取される。各計量管30、31によりサンプリングされた試料ガスは、それ以降、本実施例のガスクロマトグラフ装置内で全く並列に設けられた流路（以下、第1切替バルブRV1に対応する流路を第1流路、第2切替バルブRV2に対応する流路を第2流路と呼ぶ）をそれぞれ通過してゆくことになる。前処理部11内では、第1及び第2流路にはそれぞれ、第3切替バルブRV3及び第4切替バルブRV4が設けられている。第3及び第4切替バルブRV3、RV4はともに十方バルブであり、それぞれに、プリカラム32、35、チョークカラム33、36、ダミーカラム34、37、マスフローコントローラMFC1、MFC2、プレッシャコントローラPC1、PC2が接続されている。

【0010】(2) 濃縮部12

図2に示すように、濃縮部12は通常の充填剤を充填した2本のカラム40、41から成り、各カラム40、41は第3切替バルブRV3及び第4切替バルブRV4の2個のポートにそれぞれ接続される。図4に示すように、濃縮部12の両カラム40、41の周辺には断熱された閉空間が設けられており、バルブLNV1を開けてここに液体窒素(LN₂)を流すことにより、カラム40、41を-170℃程度まで冷却することができる。また、各カラム40、41は金属製となっており、電源HT1により通電加熱を行なうことができる。

【0011】(3) フォーカシング部15

第1及び第2の各流路に対して1個ずつのフォーカシングカラム51、52が設けられている。図5に示すように、フォーカシングカラム51、52はキャピラリーカラムにより構成され、フォーカシングカラム51、52の周囲には断熱された空間53及びヒータHT3が設けられている。濃縮部12と同様、バルブLNV2を開けてこの断熱空間53に液体窒素(LN₂)を流すことにより、フォーカシングカラム51、52を冷却することができ、電源HT2によりヒータ56に電流を流すことにより、加熱を行なうことができる。両カラム51、52を内部に収めたフォーカシング部15全体も、別のヒータHT3により加熱することができ、カラム51、52の温度に合わせて内部の温度を約40から180℃まで変化させることができる。

【0012】(4) 分析部16

第1及び第2の各流路に対してそれぞれ、メインカラム

4

61、62及び検出器63、64が設けられている。本実施例ではメインカラム61、62にはキャピラリーカラムを用いているが、これは充填カラムであってもよい。検出器としては一般的には炎イオン検出器(FID)を用いるが、その他の検出器を用いてもよい。フォーカシング部15と同様、この分析部16も部屋全体を加熱するヒータHT4を有しており、約40から180℃まで変化させることができる。

【0013】(5) 制御部17

図3に示すように、制御部17は上記のポンプP、切替バルブRV1～RV4、マスフローコントローラMFC1、MFC2、プレッシャコントローラPC1、PC2、液体窒素バルブLNV1、LNV2、ヒータ（又はヒータ用電源）HT1～HT4等に接続され、それらを後述の各タイミングで駆動する。制御部17はマイコンにより構成してもよいし、シーケンサとリレーにより構成してもよい。

【0014】次に、本実施例のガスクロマトグラフ装置による排ガスの分析の手順を段階を追って説明する。

20 【0015】(1) 計量

最初に第1及び第2切替バルブRV1、RV2の流路を図1の実線の位置にしておく。導入口14から吸入された試料ガス（自動車の排ガス）は、第1切替バルブRV1—計量管30—第1切替バルブRV1—第2切替バルブRV2—計量管31—第2切替バルブRV2—バルブ28の経路を通過してポンプPにより排出される。

【0016】試料ガスが計量管30、31に十分導入された時点で制御部17は両切替バルブRV1、RV2を45°回転して流路を点線の位置にし、マスフローコントローラMFC1及びMFC2を起動してキャリアガスを第1及び第2切替バルブRV1、RV2に送給する。これにより、マスフローコントローラMFC1—第1切替バルブRV1—計量管30—第1切替バルブRV1—第3切替バルブRV3の流路が構成され、計量管30内に蓄えられている所定量（例えば50ml）の試料ガスは、マスフローコントローラMFC1からのキャリアガスに押されて第3切替バルブRV3に送られる。計量管31内の試料ガスも同様にマスフローコントローラMFC2によって第4切替バルブRV4に送られる。

40 【0017】(2) 濃縮

第3及び第4切替バルブRV3、RV4の流路は当初図1の点線の位置におかれており、第1切替バルブRV1からの所定量の試料ガスは第3切替バルブRV3から濃縮部12のカラム40へ送られる。濃縮部12ではその前に制御部17によりバルブLNV1が開放され、カラム40は液体窒素(LN₂)により冷却されている。第3切替バルブRV3からの試料ガスはカラム40の端部Aから端部Bの方へ流れ、その間、試料ガス中の炭化水素成分は低温となった充填剤の表面に吸着される。なお、濃縮部12のカラム40を通過した試料ガス（分析

5

目的である炭化水素成分は既に含まない)は第3切替バルブRV3に戻り、外部(図1左方のVENT)に放出される。第2流路(第4切替バルブRV4とカラム41)についても全く同様である。

【0018】マスフローコントローラMFC1により所定量のキャリアガスを送出した後、制御部17は第3切替バルブRV3を36°回転させ、流路を実線的位置とする。そして、濃縮部12の液体窒素バルブLNV1を閉じ、電源HT1から各カラム40、41に電流を流すことにより、カラム40、41を加熱すると同時に、プレッシャコントローラPC1を起動して所定の圧力のキャリアガスを第3切替バルブRV3を経由して濃縮部12に送る。このとき、上記とは逆に、キャリアガスはカラム40の端部Bから端部Aの方向へ流れる。これにより、先に低温状態のカラム40の充填剤に吸着された各成分は充填剤から脱着されるが、カラム40の温度は十分高温とされているため、各成分は高速で脱着され、試料ガスの濃縮が行なわれる。第2流路(第4切替バルブRV4とカラム41)についても全く同様である。

【0019】(3) 分離

第3切替バルブRV3に戻された濃縮試料ガスは、プリカラム32を通過する。このプリカラム32において濃縮試料ガスは炭素数に応じて分離され、炭素数のない成分から順にプリカラムを出て、フォーカシング部15へ送られる。制御部17は、丁度C12までの成分がプリカラム32を通過した時点で第3切替バルブRV3を36°回転させ、流路を点線の位置に切り替える。このとき、C13以上の高炭素数成分はプリカラム32又はそれ以前の流路にある。プレッシャコントローラPC1からのキャリアガスは第3切替バルブRV3を経由してプリカラム32を先程とは逆方向に流れ、それらの高炭素数成分(C13以上のもの)を押し戻して、チョークカラム33から外部(VENT)に放出する。チョークカラム33は後述のメインカラム61と同じ流路抵抗を持つ一種のダミーカラムである。

【0020】濃縮部12から第4切替バルブRV4に戻された濃縮試料ガスについても基本的には上記と同様の分離が行なわれるが、こちらの方(第2流路)では、第4切替バルブRV4の流路切り替えのタイミングを第3切替バルブRV3よりも早めることにより、C6以下の低炭素数成分のみをフォーカシング部15へ送り、それ以上(C7以上)の高炭素数成分をプリカラム35から外部へ排出する。こうして、第1流路ではC1からC12までの成分のみが、第2流路ではC1からC6までの成分のみが、フォーカシング部15に送られる。なお、以上の第3切替バルブRV3及び第4切替バルブRV4の切り替えのタイミングは、予め予備測定を行なうことにより決定しておく。

【0021】(4) フォーカシング

フォーカシング部15では、上述の濃縮部12と類似の

6

方法により、濃縮試料ガスを更に濃縮する。すなわち、第1流路について説明すると、最初、液体窒素バルブLNV2(図5)を開放することによりカラム51を液体窒素で低温に冷却しておき、その中に濃縮試料ガスを通す。これにより、試料ガス中の分析対象成分がカラム(キャピラリーカラム)51の内壁に吸着される。その後、ヒータ56でカラム51を加熱することにより、吸着された成分を高速で脱着させる。第2流路についても全く同様である。

【0022】(5) 分析

フォーカシング部15からコネクタ60を介して送られてきたC12以下の成分のみを含む第1流路の試料ガスは、メインカラム61を通過し、そこで各成分が分離される。検出器63はこの分離された成分のうち、主に選分離成分、すなわち、C6~C12成分を中心に測定を行なう。第2流路では、試料ガスはC6以下の成分のみが含まないため、メインカラム62を通過して分離された成分は、最初から検出器64により高精度に測定される。これにより、C1からC6の低炭素数成分は第2流路の検出器64により、C6からC12の高炭素数成分は第1流路の検出器63により、それぞれ高精度に測定され、分析が行なわれる。

【0023】本実施例のガスクロマトグラフ装置で測定したC1~C12成分のみを含む標準ガスのクロマトグラムを図6に、実際の自動車の排ガスを測定した結果のクロマトグラムを図7に示す。図7のグラフの各ピークの面積を図6のグラフの対応ピークの面積と対比させることにより解析した結果、本実施例のガスクロマトグラフ装置では、2.5ppb(図7の上部中央の*1のピーク)や0.5ppb(*2のピーク)という微量成分まで測定可能となっている。

【0024】

【発明の効果】本発明に係るガスクロマトグラフ装置では、制御部が試料ガスをそれぞれ任意の範囲で自動的に分離するため、広い範囲の成分を含んだ試料ガスであっても、煩雑な操作を要することなく各成分毎毎年の分析を行なうことができる。また各流路の試料ガスが濃縮されるため、微量成分も高精度で測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である排ガス分析用高感度ガスクロマトグラフ装置の流路図。

【図2】 実施例のガスクロマトグラフ装置の概略構成図。

【図3】 実施例のガスクロマトグラフ装置の制御系統図。

【図4】 ガス濃縮部の構成を示す断面図。

【図5】 フォーカシング部の構成図。

【図6】 実施例のガスクロマトグラフ装置により作成される標準ガスのクロマトグラム。

【図7】 実施例のガスクロマトグラフ装置により作成

7

8

される自動車の排ガスのクロマトグラム。

【符号の説明】

11…前処理部

12…濃縮部

14…試料導入口

15…フォーカ

シング部

16…分析部

17…制御部

RV1、RV2…切替バルブ（八方バルブ）

RV3、RV4…切替バルブ（十方バルブ）

MFC1、MFC2…マスフローコントローラ

PC1、PC2…プレッシャコントローラ

HT1、HT2…ヒータ用電源

HT3、HT4

…ヒータ

LNV1、LNV2…液体窒素バルブ

30、31…計量管

32、35…ブ

リカラム

33、36…チョークカラム

34、37…ダ

ミーカラム

40、41…濃縮カラム

51、52…フ

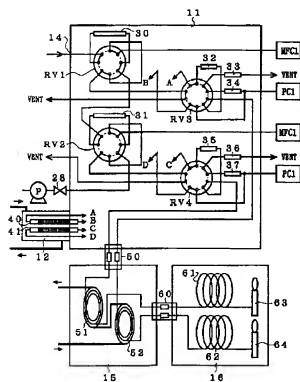
ォーカシングカラム

61、62…メインカラム

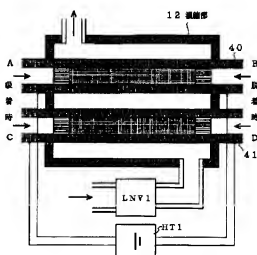
63、64…検

10 出器

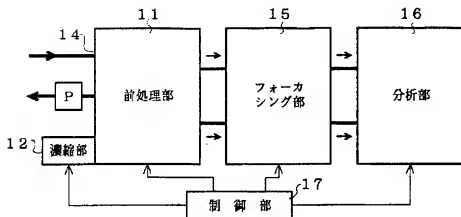
【図1】



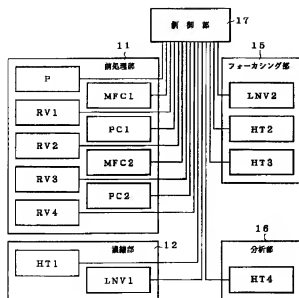
【図4】



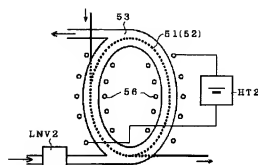
【図2】



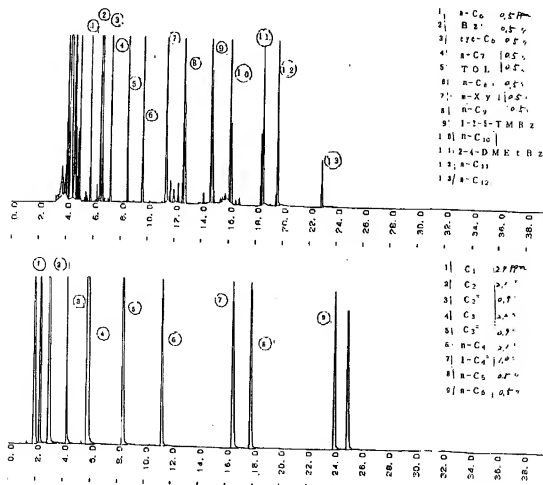
【図3】



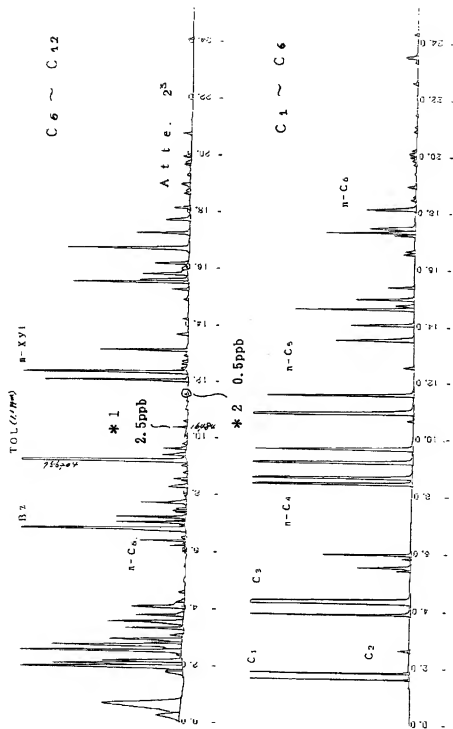
【図5】



【図6】



【図7】



GAS CHROMATOGRAPHY SYSTEM

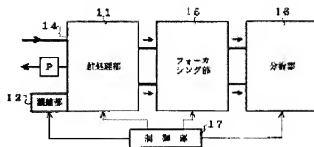
Publication number: JP6222048
Publication date: 1994-08-12
Inventor: YASUI SHIGEO
Applicant: SHIMADZU CORP
Classification:
- **International:** G01N30/08; G01N30/00; (IPC1-7): G01N30/08
- **European:**
Application number: JP19930027502 19930122
Priority number(s): JP19930027502 19930122

Report a data error here

Abstract of JP6222048

PURPOSE: To allow highly accurate measurement of trace components by a constitution wherein a control section controls the timing of channel switching valve at the component separating part for each channel to separate objective components to be analyzed while furthermore controls cooler and heater at the gas concentrating section for each channel to concentrate a sample gas.

CONSTITUTION: A preprocessing section 11 measures a sample gas sucked by a pump P through a sample introduction port 14 and feeds the sample gas through two channels such that the sample gas flowing through one channel contains only components C1-C12 whereas the sample gas flowing through the other channel contains only components C1-C6. A concentrating section 12 disposed in the way of the preprocessing section 11 concentrates the sample gas of each channel to increase the concentration of objective component to be analyzed, i.e., hydrocarbon, in the sample gas. A focusing section 15 sharpens the peak of each objective component in concentrated gas. An analyzing section 16 detects each component in the concentrated gas using a column and a detector. A control section 17 controls switching operation of valves required for the operation of respective sections and also controls a cooler and a heater.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide